

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-507247

(P2002-507247A)

(43)公表日 平成14年3月5日(2002.3.5)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	R
C 2 2 C 1/04		C 2 2 C 1/04	E
H 0 1 G 9/052		H 0 1 G 9/05	K

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21)出願番号	特願平10-521655	(71)出願人	キャボット コーポレイション
(86)(22)出願日	平成9年11月5日(1997.11.5)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ
(85)翻訳文提出日	平成11年5月7日(1999.5.7)		02109-1806, ボストン, ステイト スト
(86)国際出願番号	PCT/US97/19949		リート 75
(87)国際公開番号	WO98/19811	(72)発明者	ファイフ, ジェイムス エー.
(87)国際公開日	平成10年5月14日(1998.5.14)		アメリカ合衆国, ペンシルバニア 19606,
(31)優先権主張番号	60/029, 561		リーディング, ネバーシンク ストリート
(32)優先日	平成8年11月7日(1996.11.7)		903
(33)優先権主張国	米国(US)	(72)発明者	リウ, ジェーン ジア
(31)優先権主張番号	08/962, 830		アメリカ合衆国, カリフォルニア 95129,
(32)優先日	平成9年11月3日(1997.11.3)		サン ホセ, リトル ジョン ウェイ
(33)優先権主張国	米国(US)		1141
		(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ニオブ粉末とニオブ電解コンデンサー

(57)【要約】

フレーク状ニオブ粉末ならびに該フレーク状ニオブ粉末より作られた電解コンデンサーを開示する。0.50m²/g以上のBET表面積を有するニオブ粉末、該粉末より作られるコンデンサー、2,000ppm以上の含有酸素でドーピングしたニオブ粉末についても開示する。ニオブ陽極中のDC漏洩を低減する方法についても開示する。

【特許請求の範囲】

1. フレーク化されたニオブ粉末。
2. 前記粉末が凝集された請求項1のニオブ粉末。
3. 前記粉末が少なくとも $0.15 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項1の粉末。
4. 前記粉末が少なくとも約 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項1の粉末。
5. 前記粉末が少なくとも約 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項1の粉末。
6. 前記粉末が約 $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項1の粉末。
7. 前記粉末が約 $2.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項1の粉末。
8. 前記粉末が水素化されない請求項1のニオブ粉末。
9. 前記粉末が約 35 g/in^3 未満のスコット密度を有する請求項1の粉末。
10. 前記粉末が電解コンデンサー陽極に形成され、前記陽極が約 $30,000 \text{ CV/g} \sim 61,000 \text{ CV/g}$ のキャパシタンスを有する請求項1の粉末。
11. 請求項1のニオブ粉末から作られるコンデンサー。
12. 前記粉末が電解コンデンサー陽極に形成され、前記陽極が約 $30,000 \text{ CV/g} \sim 61,000 \text{ CV/g}$ のキャパシタンスを有するニオブ粉末。
13. 前記粉末が水素化される請求項12のニオブ粉末。
14. 少なくとも $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するニオブ粉末。
15. 少なくとも約 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項14のニオブ粉末。
16. 約 $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項14のニオブ粉末。

17. 少なくとも約 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項14のニオブ粉末。

18. 約 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $4.0\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項14のニオブ粉末。

19. 約 2.0 ～約 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する請求項14のニオブ粉末。

20. 前記ニオブ粉末が水素化されない請求項14のニオブ粉末。

21. 前記ニオブ粉末が凝集された請求項14のニオブ粉末。

22. 請求項14のニオブ粉末を包含する処方物から調製されるコンデンサー。

23. 前記粉末が約 1200°C ～約 1750°C の温度で焼結される請求項22のコンデンサー。

24. 前記粉末が約 1200°C ～約 1450°C の温度で焼結される請求項22のコンデンサー。

25. 前記粉末が約 1250°C ～約 1350°C の温度で焼結される請求項22のコンデンサー。

26. 請求項15のニオブ粉末を包含する処方物から調製されるコンデンサー。

27. 請求項16のニオブ粉末を包含する処方物から調製されるコンデンサー。

28. 請求項17のニオブ粉末を包含する処方物から調製されるコンデンサー。

29. 請求項21のニオブ粉末を包含する処方物から調製されるコンデンサー。

30. 約 400 ppm 未満の燐レベルを有する請求項14のニオブ粉末。

31. 約 100 ppm 未満の燐レベルを有する請求項14のニオブ粉末。

32. 約 25 ppm 未満の燐レベルを有する請求項14のニオブ粉末。

33. 前記コンデンサーが約 30 ～約 50 ボルトの電圧で形成される請求項2

2のコンデンサー。

34. 前記コンデンサーが約 5.0 nA/CV 未満のDC漏れを有する請求項22のコンデンサー。

35. 前記コンデンサーが約 5.0 nA/CV ～約 0.50 nA/CV のDC漏洩を有する請求項22のコンデンサー。

36. 前記コンデンサーが約30～約50ボルトの電圧で二次成形される請求項26のコンデンサー。

37. 前記ニオブ粉末をDC漏洩を低減するのに十分な量の酸素でドーピングする工程を包含するニオブ粉末から作られるニオブ陽極におけるDC漏洩の低減方法。

38. 前記ニオブ粉末が少なくとも約2,000ppmの酸素でドーピングされる請求項37の方法。

39. 前記ニオブ粉末が約2,000ppm～約10,000ppmの量の酸素でドーピングされる請求項37の方法。

40. 前記ニオブ粉末が約3,000ppm～約7,000ppmの量の酸素でドーピングされる請求項37の方法。

41. 前記陽極が約30～約50ボルトの電圧で形成される請求項37の方法。

42. 前記陽極が約40ボルトの電圧で形成される請求項37の方法。

43. 前記ニオブ粉末が約400ppm未満の燐レベルを有する請求項37の方法。

44. 前記ニオブ粉末が約100ppm未満の燐レベルを有する請求項37の方法。

45. 前記ニオブ粉末が約25ppm未満の燐レベルを有する請求項37の方法。

46. 前記陽極が約1200℃～約1750℃の温度で焼結される請求項37の方法。

47. 前記陽極が約1200℃～約1450℃の温度で焼結される請求項37

の方法。

48. 前記陽極が約1250℃～約1350℃の温度で焼結される請求項37の方法。

49. 少なくとも約2,000ppmの酸素ドーピング含量を有するニオブ粉末。

50. 約2,000ppm～約20,000ppmの酸素ドーピング含量を有する請求項49のニオブ粉末。

51. 約2,750ppm～約10,000ppmの酸素ドーピング含量を有する請求項49のニオブ粉末。

52. 約4,000ppm～約9,000ppmの酸素ドーピング含量を有する請求項49のニオブ粉末。

53. 請求項49のニオブ粉末から形成される電解質コンデンサー。

54. その表面に酸化ニオブ膜をさらに包含する請求項25のコンデンサー。

55. 前記フィルムが五酸化ニオブ膜を包含する請求項54のコンデンサー。

56. 約2,000ppm以上の酸素含量を有する請求項14のニオブ粉末。

【発明の詳細な説明】

ニオブ粉末とニオブ電解コンデンサー

発明の背景

本発明はニオブ粉末とニオブ粉末を利用した電解コンデンサーならびに当該粉末と当該電解コンデンサーの製造方法に関する。

ニオブ酸化物は他の金属に比べ誘電率が高く、またニオブの価格が比較的安いことから、数多くの研究者が長い間ニオブ製電解コンデンサーの開発を試みてきた。当初、当該分野の研究者らはニオブをタンタルコンデンサーの代用品として利用する可能性について研究を行った。それ故、タンタルをニオブに置換することの適性に関する研究が数多く行われた。

しかし、これらの研究には、ニオブには解決が必要な重大で基本的な問題点があり、そのためタンタルの代用とは成り得ないと結論するものもあった。(J. Electrochem. Soc., p. 408 C, Dec. 1977 参照)。また別の研究では、ニオブにはフィールド結晶化の様な様々な物理的、機械的問題があるため、ニオブを固体電解コンデンサーに応用することは非常に難しいと考えられると結論された。(Electrocomponent Science and Technology, Vol. 1, pp. 27-37 (1974) 参照)。さらに別の研究では研究者らはニオブ上に陽極性に形成される不動態化膜は同様にタンタルにできる不動態化膜とは電気特性が異なり、ニオブの応用によってタンタルにはなかった複雑な問題が起きると結論した。(Electrochimica Acta, Vol 40, no. 16, pp. 2623-26 (1995) 参照)。即ち、最初はニオブがタンタルの好

適な代用品になるかもしれないと期待されたのに対して、実際には電解コンデンサーの市場でニオブはタンタルの代用品には成り得ないということが示された。

タンタル電解コンデンサー以外には、アルミニウム電解コンデンサーが市販されている。しかし、アルミニウム電解コンデンサーとタンタル電解コンデンサーはその性能特性に大きな違いがある。

電気回路に関する開発動向は、より低い等価直列抵抗 (ESR) と等価直列イ

インダクタンス (ESL) にますます向かっている。ICの性能はICの寸法がサブミクロンになるに伴って向上しており、より小さな電源電圧とノイズマージンが求められている。同時に、ICのスピードの上昇に伴ってより大きな電力需要も求められている。この様に相反する要求に答えるために、より良い電力制御が求められている。これは電源を分散させることで達成できるが、ノイズを下げるためには大きな電流が必要である。また、ICのスピードが上がることは、より短いスイッチング時間とより大きい過渡電流を意味する。従って、電気回路も過度負荷応答を下げるように設計されなければならない。この広範な要求に答えるには、回路が十分に大きなキャパシタンスを持ちながらESRとESLが低いものである必要がある。

通常、全てのコンデンサーの中ではアルミニウムコンデンサーが最も大きなキャパシタンスを持っている。ESRは、キャパシタンスの増加とともに低下する。そのため、現在は高いキャパシタンスを持つアルミニウムコンデンサーの大きなバンクを利用して上記要求に答えている。しかし、設計者の求める低いESRとESLをアルミニウムコンデンサーは十分実現していない。液体電解質を備えた機械構造は、本質的に、高いインピーダンスと併せてESRはミリオーム単位の100sとなる。

発明の要旨

本発明は特徴の一つは、フレーク状のニオブ粉末を提供することである。

本発明のもう1つの特徴の一つはニオブ粉末、好ましくは、高キャパシタンスを有するコンデンサーを形成できる広い表面積と物理特性を有するニオブ粉末を提供することである。

本発明のもう1つの特徴はコンデンサーに形成したときにDC漏洩が小さいニオブ粉末を提供することである。

本発明のさらなる特徴はニオブ粉末から形成されたコンデンサーのDC漏洩を減じる方法を提供することである。

本発明のその他の特徴ならびに特長は以下に詳述するが、また一部はその記載より明らかであり、あるいは本発明の実施により教示されるだろう。

本発明はフレーク状のニオブ粉末を提供することに関する。本発明の別の局面は少なくとも約 $0.15\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する全てのニオブ粉末に関する。

また、本発明は、電解コンデンサーの陽極に形成される場合に、該陽極のキャパシタンスが $30,000\text{ CV/g}$ から約 $61,000\text{ CV/g}$ までの範囲になるニオブ粉末に関する。

さらに、本発明は、少なくとも約 $2,000\text{ ppm}$ の酸素を含有するニオブ粉末に関する。

また、本発明は、十分量の酸素でニオブ粉末をドーピングしDC漏洩を減少させる工程を含む、ニオブ粉末製ニオブ陽極において、DC漏洩を減少させる方法に関する。

上記の一般的な記載ならびに以下の詳細な説明は、いずれも本発明の例示に過ぎなく、本願の請求の範囲に説明を加えるためのものであると理解すべきである。

図面の簡単な説明

図1はニオブ粉末のBET表面積と、該粉末を陽極に成形して 1750°C で焼結した時のキャパシタンスを示すグラフである。

図2はニオブ粉末のBET表面積と、該粉末を陽極に成形して 1600°C で焼結した時のキャパシタンスを示すグラフである。

図3はニオブ粉末のBET表面積と、該粉末を陽極に成形して 1450°C で焼結した時のキャパシタンスを示すグラフである。

図4はニオブ粉末のBET表面積と、該粉末をアノードに成形して 1300°C で焼結した時のキャパシタンスを示すグラフである。

図5はニオブ製陽極の種々の焼結温度と、それぞれについて求められた最大キャパシタンスを示す図である。

図6はニオブ粉末を陽極に成形し、成形電圧を50ボルトとして各種温度で焼結した時の、ニオブ粉末の酸素ドーピング含有量とDC漏洩を示したグラフである。

図7は様々な酸素のドーピングレベルを持つニオブ粉末と、それを陽極に成形し成形 (forming) 電圧を3.0ボルトとして各種温度で焼結した時のDC漏洩を示す図である。

図8はニオブ粉末を陽極に成形した時、該粉末中の酸素ドーピングレベルのキャパシタンスに及ぼす作用を示すグラフである。

図9はニオブ粉末を陽極に成形した時、該粉末中の酸素ドーピングレベルがDC漏洩に及ぼす作用を示すグラフである。

発明の詳細な説明

本発明の側面の一つはフレーク状のニオブ粉末に関する。フレーク状ニオブ粉末は平坦な板状、もしくは小板状に成形されたものとして特徴付けできる。また、フレーク状ニオブ粉末のアスペクト比 (厚さに対する直径比) は約3～約30であり、好ましくは約3

～30である。フレーク状ニオブ粉末は、その形状を取ることで表面積が大きくなることができる。フレーク状ニオブ粉末のBET表面積は少なくとも $0.15 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、さらに約少なくとも $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、さらには少なくとも約 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ あることがより好ましい。フレーク状ニオブ粉末のBET表面積の好適な範囲は約 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは約 $2.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、あるいは約 $2.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。上記BET値の範囲は凝集前のフレーク状のニオブ粉末に基づく。

フレーク状ニオブ粉末は凝集させることができる。また、フレーク状ニオブは水素化されても水素化されていなくてもよい。フレーク状ニオブ粉末のスコット密度は約 3.5 g/in^3 未満であることが好ましく、さらに約1.2未満であることがより好ましく、約 5 g/in^3 未満であることが最も好ましい。好ましくは、凝集したフレーク状ニオブ粉末の流量は 80 mg/s 以上であり、約 $80 \text{ mg/s} \sim 500 \text{ mg/s}$ の範囲がより好ましい。

フレーク状ニオブ粉末は、ニオブのインゴットを利用し、これを水素ガスに暴露し水素化して脆化し調整することができる。水素化したインゴットは、たとえ

ばジョークラッシャーなどを利用し圧潰して角張った粉末にすることができる。
次いで真空下に加熱することで水素を取り除くことができ、この脱気された角張った粉末は攪拌ボールミルの様なミルにかけることができ、ミルの中で粉末はエタノールの様な液体溶媒（水性もしくは非水性）中に分散し、回転バーの働きで動くステンレス鋼のボールの衝突作用によりフレーク状の粉末となる。フレークを水素により脆化させてから、例えば流動床ジェットミルやボルテックミル、あるいはその他の好適なミルを利用して衝撃を加えることで様々な大きさのフレークを作ること

ができる。

フレーク状のニオブ粉末は、たとえばドーピングなどを行うことで高い酸素含有量を持たせることもできる。ドーピングでは酸素含有量を少なくとも約2,000ppmにできる。より好ましくは、酸素含有量は約2,000ppm~20,000ppmの範囲であり、より好ましくは約2,750ppm~10,000ppmの範囲であり、最も好ましくは約4,000ppm~9,000ppmの範囲である。酸素によるニオブ粉末のドーピングは、真空下900℃の加熱と空冷を繰り返す工程を含む様々な方法で実施できるが、もとよりこれに限定されるものではない。

また、フレーク状ニオブ粉末は燐単独でも、または酸素と一緒にしてもドーピングすることができる。燐によるニオブ粉末のドーピングも可能である。本発明の実施態様の一つでは、ニオブ粉末をドーピングする燐の量は約400ppm未満であり、より好ましくは約100ppm未満であり、最も好ましくは約25ppm未満である。

本明細書の実施例によれば、ドーパントとして燐を様々なレベル含むニオブ粉末より形成された陽極でのDC漏洩とキャパシタンスに関しては、燐のドーピング量は重要ではない。従って、実施態様の一つでは、ニオブ粉末より形成された特定の陽極では、DC漏洩やキャパシタンスについて燐の効果が極めて小さいかまたは無いことから、燐の量は少なく、または無視できる量または含まれていない。

本発明の別の実施態様では、本発明はニオブ粉末中に有意なレベルの酸素が存在しているニオブ粉末（たとえばフレーク状、凝集、結節状、あるいはこれらの混合体）に関する。酸素レベルは上記同様のレベルに調整できる。ニオブ粉末中の酸素量は好ましくは約2

，000 ppm未満であり、より好ましくは約2，000 ppm～20，000 ppmの範囲である。ニオブ粉末中の酸素含有量の別の好適な範囲は約2，750 ppm～10，000 ppmの範囲と約4，000 ppm～9，000 ppmの範囲である。これらニオブ粉末に関しては、ニオブ粉末中の磷レベルはフレーク状ニオブ粉末だけを利用した実施態様と同様に、特定の実施態様でかなり低くすることができる。この様な実施態様では磷レベル（ドーパントとして）は約400 ppm未満であることが好ましく、より好ましくは約100 ppm未満であり、最も好ましくは約25 ppm未満である。

他の実施態様では、本発明はBET表面積が少なくとも $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは約 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、最も好ましくは約 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ～ $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であるニオブ粉末（例えば、フレーク状、凝集状、結節状、ならびにその混合体）に関する。該ニオブ粉末は水素化しても水素化しなくてもよい。また該ニオブ粉末は凝集させることもできる。この実施態様のニオブ粉末は窒素によりドーピングできる。また、特定の用途のために該ニオブ粉末の酸素含有量を約2，000 ppm以下にすることもできる。

フレーク状ニオブ粉末あるいは上記BET表面積を持ついずれの形状のニオブ粉末の製造に関し、実施例ではフレークまたはその他の形状に成形できるニオブ粉末の製造に好適な工程を示している。通常の製造工程は以下の通りであり、また実施例は本発明のニオブ粉末の製造の好適な実施態様について特に詳細に描写している。

一般に少なくとも $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するニオブ粉末の調整では、ニオブのインゴットを真空下に加熱して脆化したインゴットとし、これを圧潰して粉末にする。所望により、この粒

子を真空下に加熱して粉末中の水素を除くことができる。得られた粉末をミル、好ましくは摩砕ミルにかけることで、BET表面積を様々に変えることができる。一般には粉末のBET表面積を大きくするにはミルにかける時間を長くする必要がある。例えば、ミルにかける時間が約60分間の場合には、BET表面積は約 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ になる。より大きなBET表面積を得るには、ミルにかける時間を長くする必要がある、BET表面積を約 $4 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以上の様な大きな表面積を持ったニオブ粉末を製造する方法の一つは、摩砕ミルに約24時間以上供することである。この様な大きな表面積を得るには、1,000 lbs (ポンド) の3/16" SS溶媒を用いた30-SL Union Process 摩砕ミルを利用し、約80ポンドのニオブ粉末をこのミルを約130 rpmに回転数に設定し用いることが好ましい。また、該ミルには1.3ガロン以上のエタノールの様な十分量の溶媒が含まれることができる。ミルに供した後、ニオブ粉末を加熱処理するが、この際ニオブ粉末に燐を含ませて加熱処理中の表面積の減少を小さくするのを助長することが好ましい。熱処理は、好ましくは表面積を低下させずに凝集させることができる任意の温度でよい。利用できる加熱処理温度はおよそ 1100°C 、30分である。しかしこの温度と時間はBET表面積を小さくしない範囲で変更することができる。上記の各種ニオブ粉末は、本発明のニオブ粉末を利用したコンデンサーとしたときの電気特性からも特徴付けることができる。一般には、本発明のニオブ粉末を陽極に成形し、成形されたニオブ粉末を適当な温度で焼結して陽極を陽極酸化し電解コンデンサー陽極を作製し、その電気特性を試験して、該ニオブ粉末の電気特性を調べることができる。

従って、本発明の別の実施態様は本発明のニオブ粉末より作られ

たコンデンサーに関するものである。本発明のニオブ粉末のうちのあるものより作られた陽極は $30,000 \text{ CV/g} \sim 61,000 \text{ CV/g}$ の範囲のキャパシタンスを持つことができる。本発明のコンデンサー陽極の形成では、所望の特性を有するコンデンサー陽極が形成できる焼結温度を用いる。好ましい焼結温度は約 $1200 \sim 1750^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは約 $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ であり、最も好ましくは約 $1250^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ である。

本発明のニオブ粉末から作られたアノードは約60ボルト未満、好ましくは約30～50ボルトの間の電圧、より好ましくは約40ボルトの電圧で形成されるのが好ましい。本発明のニオブ粉末から作られた陽極の動作電圧としては、約4～16ボルトの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは約4～10ボルトの範囲である。また本発明のニオブ粉末より作られた陽極のDC漏洩は約5.0 nA/CV未満であることが好ましい。本発明の実施態様の一つでは、本発明のニオブ粉末のいくつかより作製された陽極のDC漏洩は約5.0 nA/CV～0.5 nA/CVの範囲である。

また、本発明はその表面上にニオブ酸化物の膜を有する本発明のコンデンサーにも関する。該ニオブの酸化物膜は五酸化ニオブの膜であることが好ましい。

本発明のコンデンサは、自動車用電子部品、セルラーホン、コンピュータの例えばモニター、マザーボードなど、TVやCRTを含む消費者エレクトロニクス、プリンタ/コピーマシン、電源、モデム、ノート型コンピュータ、及びディスク駆動機構といったような種々の末端用途において使用することができる。

本発明は、本発明を以下の例により一層明確するが、これらは本発明の例示のためである。

試験方法

陽極の製造

サイズ：直径 0.197インチ

3.5Dp

粉末重量 = 341mg

陽極焼結

1300℃ 10分間

1450℃ 10分間

1600℃ 10分間

1750℃ 10分間

30VEf 陽極酸化：

30VEf@60℃/0.1% H₃PO₄ 電解質

20 mA/g 定電流

直流漏洩/キャパシタンス-ESRテスト

直流漏洩テスト-

70% Ef (2.1 VDC) テスト電圧

60秒の荷電時間

10% H₃PO₄ @ 21℃

キャパシタンス-DFテスト

18% H₂SO₄ @ 21℃

120 Hz

50 V Ef レフォーム陽極酸化:

50 V Ef @ 60℃ / 0.1% H₃PO₄ 電解質

20 mA/g 定電流

直流漏洩/キャパシタンス-ESRテスト:

DC漏洩テスト

70% Ef (3.5 VDC) テスト電圧

60秒の荷電時間

10% H₃PO₄ @ 21℃

キャパシタンス-DFテスト:

18% H₂SO₄ @ 21℃

120 Hz

75 V Ef レフォーム陽極酸化:

75 V Ef @ 60℃ / 0.1% H₃PO₄ 電解質

20 mA/g 定電流

直流漏洩/キャパシタンス-ESRテスト

DC漏洩テスト

70%のEf (52.5 VDC) テスト電圧

60秒の荷電時間

10% H₃PO₄ @ 21℃

キャパシタンス-D Fテスト

18% H_2SO_4 @ 21°C

120 Hz

スコット密度、酸素分析、リン分析及びBET分析は、全て本書にその全体が参考として取り入れている米国特許第5,011,742号、4,960,471号及び4,964,906号の中に記されている手順に従って行った。

例1

この例は、ニオブ角状粉を含む本発明の一実施形態を示している。電子ビームにより生成されたニオブインゴットを120分間850°Cまで 10^{-4} トールの真空内で加熱することによって、このインゴットを水素化物にした。インゴットを脆化させるため充分な時間にわたって21 kPaの水素ガスバージにより真空を代えた。次に真空を水銀柱-28インチまで低下させ、次に水銀柱-5インチまでアルゴンで再度満たした。作業用熱電対により測定した温度が安

定化するまで圧力を維持した。作用温度が上昇しないような形で、圧力を増大させながら空気を漸進的に導入した。脆化させたインゴットをジョークラッシャー内で角状粉に粉碎し、325番のふるい(44 μm の粒度と同等)を通った粉末を取り出すことによって分別した。10.6 μm のフィッシャーサブシープサイズ、2.67 g/cc (43.8 g/in³)のスコット密度、0.17 m²/gの予備塊状化されたBET表面積及び1770 ppmの酸素をもつニオブ金属角状粉を得るべく、粒子から発出されている水素による影響を圧力がもはや受けなくなるまで真空下850°Cまで粒子を加熱することにより、サイズを縮小させた水素含有粒子から水素を除去し、酸素対BET表面積比は、10,400 ppm 0/m²/gであり、流量は19 mg/秒であった。未凝集のされていないニオブ角状粉のサンプル約0.34 gを、3.5 g/ccの密度まで直径0.6 mmのニオブリード線のまわりで直径5 mmの陽極金型の中へと押し込んだ。圧縮したニオブ粉末の試料を、10分間1300°C, 1450°C, 1600°C及び1750°Cといった4つの異なる温度で真空(10^{-3} Pa未満)中で焼結させ、次に0.1重量パーセントのリン酸中に浸漬させた陽極に50 Vで20 mA/gの定電流を印加すること

により陽極酸化させて、電解コンデンサ陽極を生成し、これを洗浄し乾燥させた。18重量%の硫酸中に浸漬させた陽極上での測定により評価したコンデンサ性能特性を、表1に示している。120ヘルツの周波数で判定したキャパシタンスは、陽極体積立方センチメートルあたりのマイクロファラッドボルト (C V/cc) 及びグラムあたりのマイクロファラッドボルト (C V/g) の単位で報告されている。3.5ボルトの1分間荷電の後測定した直流漏洩は、マイクロファラッドボルトあたりのナノアンペア (n. A/C V) 単位で示している。

例2

この例は、角状粉及びフレーク状粉末の凝集させた混合物を含む本発明の粉末の一実施形態を例示する。基本的に例1の要領で調製した2.5ポンドの脱ガス済み角状粉を、1-Sユニオンプロセス摩砕攪拌ボールミルの中で処理し(90分間285 rpm)、このミルの中で、2,400 mlのエタノール媒質及び40ポンドの3/16" 440 SS媒質の中で分散された粉末は、回転棒の作用により移動させられるステンレス鋼球の衝撃によってフレーク状粉末に形成される。フレーク状物への望ましい変形の後、次にニオブ粉末は除去され、存在するアルコールを全て除去するべく洗浄される。次にこのニオブ粉末を、それぞれニオブ1ポンドあたり500 ml、4 ml及び250 mlの脱イオン水、フッ化水素酸及び塩酸の混合物(22 ml/kg HFを含む18.6%のHCl)で洗浄して、金属汚染(ステンレス鋼球との接触から移送された例えば鉄、ニッケル、クロムなど)を除去した。その後、ニオブ粉末を再び脱イオン水で洗浄し、次に乾燥した。酸で洗浄したフレーク状粉末を85°F(30℃)で空気乾燥させ、これは(顕微鏡写真を観察することにより求めた)50~70の範囲内のアスペクト比を有していた。フレーク状粉末を、出発角状粉と(30対70の重量比で)、そしてその後の凝集化のための熱処理の間の表面積の減少を最小限にするための造粒遅延剤として役立つ60 ppmのリンを提供するだけの量の NH_4PF_6 といったリン含有粉末と、配合した。予備凝集させたBETの表面積は $0.31\text{ m}^2/\text{g}$ であった。混合された粉末は、一定の凝集したまとまりを形成するべく30分間1100℃で真空下にて加熱することによって、凝集させた。凝集化手順は、材料

を高真空まで低下させ700℃まで毎分3℃の傾斜速度で加熱し高い圧力が達成されるまで脱ガスのため保持するような要領で行な

われた。加熱を、高圧下で1100℃まで毎分8℃の傾斜速度で炉内で続行し、30分間保持した。次に、材料を炉内で冷却させ、材料を空気にさらすことによって手で不動態化させた。その後、ジョークラッシャにより材料をさらに小さい凝集粒子へと縮小させた。50番のふるいサイズを通る縮小粒子(300 μ mの最大凝集粒度に相等する)は、1.3 g/cc (21.7 g/in³) のスコット密度、0.26 m²/g のBET表面積、3693 ppmの酸素含有量及び25 ppmのリン含有量を示した。酸素対BET表面積比は、14,000 ppm O/m²/gであり流量は22 mg/秒であった。凝集させた粉末は、陽極の形に製造され、表1に示されている通り例1の要領で電気特性についてテストされた。

例3

この例は、塊状化されたフレーク状粉末を含む本発明の粉末の実施形態を示している。約50~70のアスペクト比を有する酸浸出されたフレーク状粉末を、基本的には例2(6.0分のサイクル時間)で記述されたとおりに調製したが、ここでは、ニオブ粉末を20.7 kPa (3 psig) 及び850℃で水素に対し露呈することによって2度目の水素化物化を受けさせて脆化されたフレーク状物を得、これを冷却し、流動層ジェットミル(Hosokawa Micron Powder Systems, Summit, NJより得られる)内での自己衝撃により縮小して、(レーザー粒度走査により測定されるような)6 μ mの中央粒度をもつ片状粉を作った。予備凝集物のBET表面積は、0.62 m²/gであった。縮小サイズのフレーク状粉末を、真空炉下で1050℃まで10℃/分の速度で炉を加熱し炉の圧力が100 μ m未満に低下するまでこの温度を保持することによって水素雰囲気の中での加熱により凝集させた。酸素ゲッターとして、1Nb対1~1.5Taの重量比でタンタル粗チップ(10~20メッシュ)を用

いた。次に、炉を、360 mmHgの圧力を得るべく水素でバックフィルし、その後、炉の温度を1200℃まで上昇させ、1時間保持した。その後水素を、炉

の圧力が $1\mu\text{m}$ 未満まで低下するまで排出させ、炉を室温になるまで冷却した。その後30サイクルの間、ニオブ粉末を不動態化させ、ここで各サイクルについて20トールだけ運転圧力を上昇させ、次の空気バックフィルの開始前に2分間保持した。ジョークラッシュにより、塊状化されたニオブ粉末を凝集粒子となるまでサイズ縮小させ、縮小された塊状化ニオブフレーク状粉末を、50番のふるいサイズのスクリーン(300マイクロメートルの最大塊状化片状化粒度に相等する)を通してのふるい分けにより分離させ、これは、 1.21 g/cc (20.4 g/in^3) のスコット密度、 $0.46\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 8760 ppm の酸素含有量を示した。酸素対BET表面積比は、 $19,000\text{ ppm O/M}^2/\text{g}$ であり、流量は 1 mg/秒 未満であった。塊状化粉末を陽極の形に製造し、例1の要領で電気特性についてテストし、表1に示した。

例4

この例は、大きな表面積、低酸素の塊状化ニオブフレーク状粉末を含む本発明の粉末のもう1の実施形態を示している。ニオブ粉末は、ニオブ粉末が90分間摩砕ミルで加工され熱処理が30分間 1150°C で真空下で行なわれたという点を除き、例3と同じ要領で調製された。予備凝集させたBETの表面積は $0.85\text{ m}^2/\text{g}$ であった。基本的に例3の要領で調製されたニオブ片状粉の数量のうちの酸素含有量は、2時間 $750\sim 850^\circ\text{C}$ の範囲内の温度でアルゴン下で4~5重量%のマグネシウム粉末と混和されたニオブ粉末を加熱することにより、減少させた。マグネシウム含有量は、ニオブ粉末内の酸素の化学量論量の2~3倍の範囲内にあるものとして設

定された。冷却後、残留マグネシウム及び酸化物を、硝酸浸出により凝集ニオブフレーク状物から除去した。酸洗いされたニオブフレーク状物を水で洗い、乾燥させ、50番のふるいサイズのスクリーンを通してのふるい分けにより分離させた。ふるい分けしたニオブフレーク状物は、 1.47 g/cc (24.1 g/in^3) のスコット密度、 $0.96\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 3130 ppm の酸素含有量を示した。酸素対BET表面積比は $3260\text{ ppm O/m}^2/\text{g}$ であり、流量は 76 mg/秒 であった。凝集粉末を陽極の形に製造し、例1の要領で電気特性についてテス

とし、表1に示した。

表1

焼塊温度

	<u>1300℃</u>	<u>1450℃</u>	<u>1600℃</u>	<u>1750℃</u>
<u>例1:</u>				
キャパシタンス				
(CV/g)	8400	7500	6400	5500
(CV/cc)	40900	37000	33400	30000
直流漏洩				
(na/CV)	53	2.8	2.3	2.4
焼結密度				
(g/cc)	4.9	5.0	5.2	5.5
<u>例2:</u>				
キャパシタンス				
(CV/g)	13600	11900	10000	8200
(CV/cc)	46000	41600	36900	33400
直流漏洩				
(na/CV)	25	1.7	2.1	2.5
焼結密度				

(g/cc)	3.4	3.5	3.7	4.1
<u>例 3 :</u>				
キャパシタンス				
(CV/g)	32500	21400	13400	7100
(CV/cc)	114100	94300	73600	45800
直流漏洩				
(na/CV)	5.8	4.1	2.4	2.0
焼結密度				
(g/cc)	3.5	4.4	5.5	6.4

例 4 :

キャパシタンス				
(CV/g)	31,589	21,059	12,956	7,254
(CV/cc)	110,562	88,448	64,780	42,799
直流漏洩				
(na/CV)	5.8	5.3	2.6	1.4
焼結密度				
(g/cc)	3.5	4.2	5.0	5.9

例 5

30分間1250℃で真空下で加熱処理を行なったという点を除き、例4と同じ要領でニオブ粉末を調製した。予備凝集させたBETの表面積は0.78m²/gであった。粉末を例1にあるように陽極の形に形成し、これは以下の性能特性を有していた。

Cv/g @ 50 V f	19,600 (1450℃)	31,040 (1300℃)
焼結密度 g/cc	4.8 (1450℃)	
直流漏洩、na/CV	2.33 (1450℃)	
BET、m ² /g	0.80	
酸素、ppm	2,185	

スコット密度、G/in³ 24.0

流量、mg/秒 97

例 6

ニオブ粉末が150分間摩砕ミル内にあり、熱処理が真空炉内で行なわれ、ここで圧力を1ミクロンまで低下させ、次に50℃/分ずつ950℃まで温度を上昇させこの温度を高真空が達成されるまで保持したという点を除いて、例4と同じ要領でニオブ粉末を調製した。その後、温度を15℃ずつ段階的に1250℃の温度に達するまで上昇させ、この温度を30分間保持した。その後、材料を真空下で室温まで冷却させ、30サイクルの間不動態化し、ここで各サイクルの後20トールだけ圧力を増大させ、次の空気バックフィルの開始前に2分間これを保持した。その後、粉末を-50メッシュのジョークラッシャー内で粉碎し、4重量%のマグネシウム金属と粉末を配合しレトルト炉の中に材料を入れ100 μ mまで低下させることでこれを酸洗いする。予備凝集させたBETの表面積は1.05m²/gであった。次に、炉を、800トールの圧力までアルゴンでバックフィルし、圧力を800℃まで上昇させて2時間これを保持した。その後、材料を室温まで冷却させ、例3で上述したものと同一要領で30サイクルの間空气中で不動態化させた。次に、材料を、脱イオン水(500ml/lb)、フッ化水素酸(4ml/lb)及び硝酸(250ml/lb)の混合物で洗浄した。その後、粉末を脱イオン水で洗い、乾燥させた。ニオブ粉末を次に例1と同様に陽極の形に成形し、これは、以下の性能特性を有していた。

Cv / g @ 50 V f (焼結温度) 24,300(1450℃) 41,700(1300℃)

焼結密度 g/cc 4.0 (1450℃)

直流漏洩、na / CV 1.5 (1450℃)

BET、m²/g 1.11

酸素、ppm 3,738

スコット密度、G/in³ 24.4

流量、mg/秒 112

例 7

56ppmのリン負荷を達成するべく熱処理前にニオブ粉末をリンと配合する点を除き、例6と同じ要領でニオブ粉末を調製した。予備凝集させたBETの表面

積は $1.05\text{ m}^2/\text{g}$ であった。材料を例3の通りに水素化物化し、例6と同様に粉砕し、熱処理し、酸洗いした。その後、ニオブ粉末を例1と同じ陽極の形に成形し、これは次のような性能特性を有していた。

$\text{Cv} / \text{g} @ 50 \text{ V f}$ (焼結温度) 29,900 (1450°C) 45,400 (1300°C)

焼結密度 g/cc 3.7 (1450°C)

直流漏洩、 $\text{n a} / \text{C V}$ 1.3 (1450°C)

BET、 m^2/g 1.07

酸素、ppm 3,690

スコット密度、 G/in^3 23.2

流量、 mg/秒 76

実施例8

実施例4と同様の方法でニオブ粉末を調製したが、但し、ニオブ粉末は、1,000 lbs の 3/16 “SS 媒質、80 lbs のニオブ粉末および13ガロンのエタノールを用いることにより、30Sアトリッターミル (130 r.p.m) で8時間、粉砕した。前記と同様の方法で粉砕粉末を酸浸出し、洗浄して得られた物質は、以下の特性を有した：

BET、 m^2/g 1.39

酸素、ppm 8,124

スコット密度、 g/m^3 3

実施例9

図1、2、3および4は、広範囲のBETを有する種々のニオブNb粉末に関する CV/g 対BETを示す。各図は、特定の焼結温度で測定した粉末に関する CV/g の測定値を表す。図が示すように、焼結温度が高いほど、陽極の表面積の損失は大きく、標本をより高い焼結温度で試験すると、あらゆる特定の粉末試料に関する CV/g の全体的低減が認められる (CV/g は、焼結後の陽極の比残存表面積に比例する)。

図1～4に示すように、あらゆる既定の焼結温度に関して達成される CV/g は、試料の出発BETと関係がある。図示したように、BETが低いと、正味C

V/g は低くなり、BETが上昇すると、 CV/g は上昇する。高BETを有する物質に関しては、焼結中の表面積損失の程度は非常に多くの表面積が消滅するほど大きくて、焼結後は元の高BETの小画分だけが残されて CV/g として表され、したがって CV/g は最高BETでは減退する。この理由に関しては、 CV/g 対BETの反応は、焼結後のほとんどの正味比表面積を保存するBET値で最大を示す。概して、図に示したように、焼結温度が低いほど高いBET物質で最適 CV/g を達成し、一方焼結温度が高いと、小さい高BET粒子に対して非常に破壊的であるので、低BET粉末で最適 CV/g を達成する。

あらゆる既定の焼結温度で使用のための最適BETが一般的に認められる。そして、ひとそろいのすべての最適BETは、焼結温度に対する反応表面を形成する。図に示したように、 CV/g は、一般にBETに比例し、そして CV/g は焼結温度との関係を示す。したがって、図5は、焼結温度に対してプロットした図1～3からの各焼結温度に関する CV/g を示す。図5は、1300℃焼結で達成され得る CV/g が約61,000のオーダーであることを示す。

図5の調製は、図1～3の各々から最大 CV/g を確定するための客観的および数学的修正手法に基づいている。図1～3の各々における CV/g 対BETの反応は最大を示すことが観察されるため、要件は各図に関するデータに適合する最良の関数の最大値を見出すことにより解決された。 CV/g 対BETの実際の反応は、変数の複合関数である。しかしながら、関数のテイラー級数膨張は、すべての関数が独立変数（この場合はBET）の限定ドメイン内のテイラー級数の最初の3つの項により概算され得る、ということを教示する。二次方程式 ($F(x) = ax^2 + bx + c$) として関数を概算するためのこの量は、 x に関して選択されるあらゆる値の限定近傍内で有効である。この計算は、 x の値が近傍内にある限り、有効である。各々の場合の最適BETは、近似計算がこの値に近いBETに関して最も妥当であるように、したがって、図1～3におけるデータのピーク CV/g に関する最良概数であるデータに適合する二次方程式の最大値を取るために、BETドメインの近傍の midpoint として用いられた。この理由のために、図～3の測定データに重ねられる放物線状曲線を作成するマイクロソフト・エク

セル v 5. 0 の曲線適合ツールを用いて、二次関数に対して図 1 ~ 3 で、データは最もよく当てはまった。図 1 ~ 3 の適合放物線の最大値を、図 5 を作成するための入力データとして用いた。

図 5 のひとそろいの最大 CV / g 対焼結温度データを次に、マイクロソフト・エクセル v 5. 0 の曲線適合ツールを用いて、指数崩壊関数に当てはめた。最大 CV / g 対焼結温度の反応に対する最良近似計算として指数崩壊を選択する理由は、図に示したように、CV / g は焼結温度の増大に伴って低減するが、しかしながら CV /

g は、比表面積がゼロ未満に成され得ない（負にできない）ために、減速として 0. 0 より低くてはならない。ゼロに向かって非対称的に減少する指数関数は、負の CV / g を予示しない図 5 のデータとともに用い得る最も簡単な関数形式である。マイクロソフト・エクセル v 5. 0 により確定した場合の指数曲線で最もよく当てはまるものを、図 5 のデータに付加し、これにより、前記のように図 1 ~ 3 からの全データを基礎にして 1 3 0 0 °C の焼結温度を用いて達成される最大 CV / g の計算を成し得た。

図 4 は、1 3 0 0 °C 焼結で試験した有効ニオブ試料に関する実測データである。しかしながら、1 3 0 0 °C 焼結に関する最適 BET を有する試料がなかったために、データは最高値に達しない、ということが図 4 で分かる。データを、図 1 ~ 3 で用いられたような二次関数に当てはめた。図 4 に重ねて示した結果は、ピークが、図 1 ~ 3 でのピークの観察後に存在するはずであることを示す。そして、ピークは CV / g > 5 5, 0 0 0 および BET > 1. 7 であることが示されている。図 4 の場合、図 5 でデータを作成するために用いられた同一分析を用いることにより予測されるピーク CV / g は、図 5 により概算される別湖に得られた最大値に非常に近い最大 CV / g を描いている、ということは、容易に明らかになる。1 3 0 0 °C 焼結での最大 CV / g の 2 つの別々の測定値間の一致は、それと一致し、BET > 1. 7（2 またはそれより大きいオーダーでの BET）で作られる物質が、1 3 0 0 °C 焼結条件で試験した場合に、CV / g > 5 5, 0 0 0（6 0, 0 0 0 のオーダーでの CV / g）を示すということを明らかにする。

表2

図1～4に用いられた実施例データ

1300	1300	1450	1450	1600	1600	1750	1750
BET	CV/g	BET	CV/g	BET	CV/g	BET	CV/g
0.8	30,302	0.8	22,757	0.8	14,433	0.8	7,972
0.8	30,423	0.8	22,982	0.8	14,754	0.8	8,517
1.16	45,440	1.16	29,916	1.16	16,495	1.16	7,785
0.96	40,797	0.96	29,868	0.96	18,480	0.96	9,958
0.96	35,350	0.96	27,959	0.96	17,742	0.96	9,611
0.96	40,235	0.96	30,147	0.96	18,707	0.96	9,989
0.96	35,481	0.96	27,667	0.96	17,977	0.96	9,611

実施例10

ニオブ粉末に及ぼす酸素の作用を試験した。各々1ボンドの重量のフレーク状にしたニオブ粉末（実施例5と同様に調製）の試料5つを、試験した。試料のうちの1つは対照で、残り4つの試料は、ニオブ粉末中の酸素含量を増大するような方法で加工処理した。特に、4つの試料は、900℃で30分間、炉中で加熱処理した。次に、前記の実施例で考察した空気不動態化と同様の方法で粉末を空气中で不動態化した。次に、4つの試料のうちの1つを取り出し、残りの3つの試料を前記と同様の方法でさらに加熱処理し、不動態化した。前記と同様に、これら3つの試料のうちの1つを取り出して、残り2つの試料に関して操作を同様に繰り返した。その後、再び、試料の1つを取り出して、最後に残った試料を再び前記と同様に加熱処理し、不動態化した。このようにして、加熱処理を0、1、2、3または4回実行して調製した5つの試料ができあがった。これらの試料の各々の酸素含量に関して試験する前に、試料を別々に40メッシュスクリーンに通した。

次に粉末を塊状にして、種々の温度で焼結し、表3に示したよう

な3つの異なる二次成形電圧に基づいて、陽極に形成した。DC漏れの結果も表3に記載する。表3と、図6および7の結果から分かるように、DC漏洩は、ニオブ中の酸素含量が増大すると、漸次低減した。DC漏洩の低減は、30および50ボルトといった低二次成形電圧を用いた場合に特に明らかであった。

表3

30、50および60ボルトでのna/CVに及ぼすO₂の作用を示すデータ

		30 Vf			
		1300	1450	1600	1750
Oxygen	na/CV	na/CV	na/CV	na/CV	na/CV
2725	4.47	1.86	0.89	0.47	
4074	3.96	1.41	0.62	0.47	
4870	3.49	1.29	0.58	0.45	
5539	2.7	1.04	0.55	0.45	
6499	2.38	0.95	0.54	0.45	
8909	2.25	0.88	0.57	0.54	
		50 Vf			
			1600	1750	
Oxygen	na/CV	na/CV	na/CV	na/CV	
2725	4.31	3.07	1.84	1.08	
4074	4.47	2.55	1.46	1.01	
4870	3.96	2.51	1.42	0.99	
5539	3.26	2.21	1.29	0.97	
6499	3.5	2.09	1.23	0.97	
8909	3.85	2.02	1.26	0.97	
		60 Vf			
			1600	1750	
Oxygen	na/CV	na/CV	na/CV	na/CV	
2725	22.16	25.06	28.64	27.08	
4074	19.78	24.07	28.51	28.78	
4870	19.11	24.71	28.51	27.67	
5539	17.84	21.75	26.62	27.37	
6499	17.88	22.37	24.88	25.69	
8909	25.2	29.67	33.2	28.99	

実施例11

次に、ニオブ粉末に及ぼすリンの作用を調べた。実施例5と同様

に調製したニオブ粉末の6つの試料を試験した。試料のうちの1つは対照として用い、残り5つの試料には、それぞれ5 ppm、10 ppm、30 ppm、100 ppmおよび500 ppmのリンレベルを達成するのに十分なリン酸を付加し

た。リン酸は、150 ml の脱イオン水を用いた希釈溶液として付加した。リン酸溶液と粉末を混合し、試料を真空炉中で乾燥した。乾燥後、試料を別々に配合し、リンレベルに関して試験した。結果を表4に示す。表4と、図8および9から分かるように、リンドーピングにより引き起こされた作用は小さく、必ずしもリンドーピング量が多ければDC漏れの特性が改善されるという訳ではなかった。

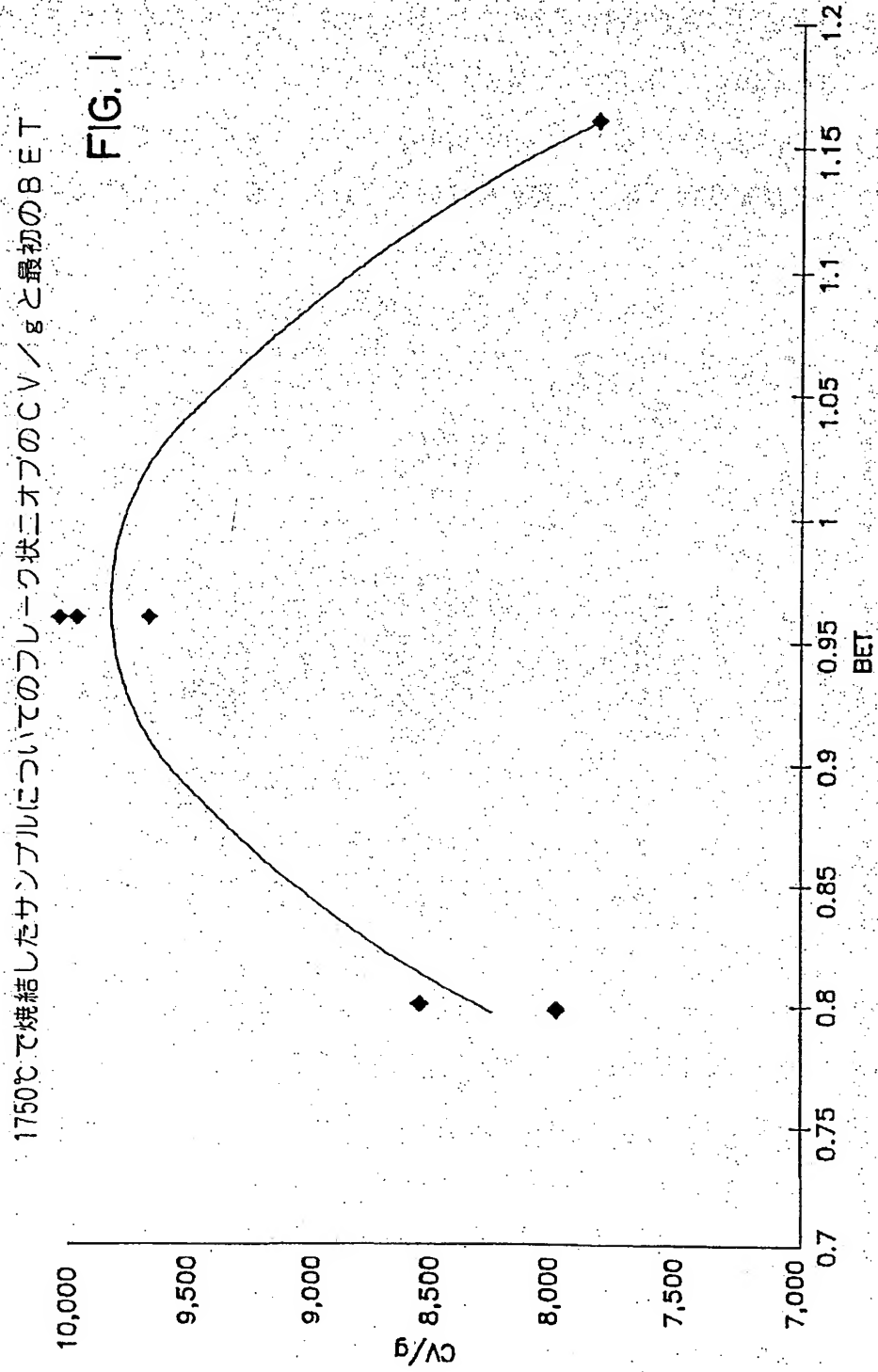
表4

Pドーピングニオブ試料データ

doped P(ppm)	anode P(ppm)	CV/g (1300°C)	na/CV(1300°C)
16	13	33009	22.96
26	13	33614	21.77
69	100	33676	19.53
200	58	33915	21.83
400	204	34213	20.65
CV/g (1450°C) na/CV(1420°C)			
16	0	24095	25.06
26	20	24375	23.4
62	72	24459	24.33
200	50	25348	26.09
400	339	25664	24.69
CV/g (1600°C) na/CV(1600°C)			
16	0	15757	25.51
26	0	15974	24.82
62	0	16131	24.57
200	56	16736	25.83
400	415	17011	27.18
CV/g (1750°C) na/CV(1750°C)			
16		8575	16.39
26		9176	16.69
62		9315	17.35
200		9551	16.54
400		9670	18.74

本発明のその他の実施態様は、ここに開示した本発明の明細および実施例を考察すれば、当業者には明らかになる。明細および実施例は例示のためであって、本発明の真の範囲および思想は以下の請求の範囲に示されている。

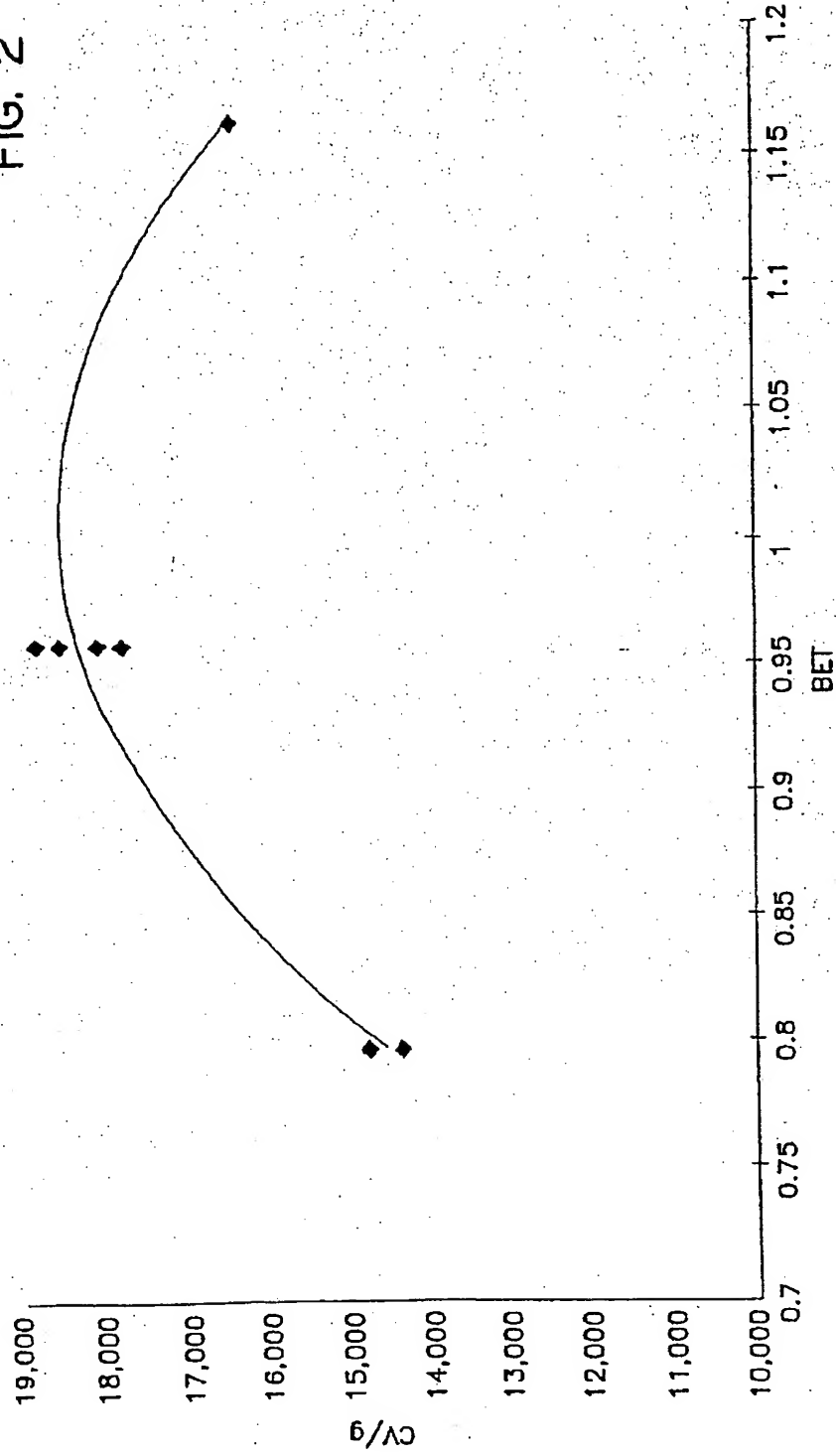
【図1】



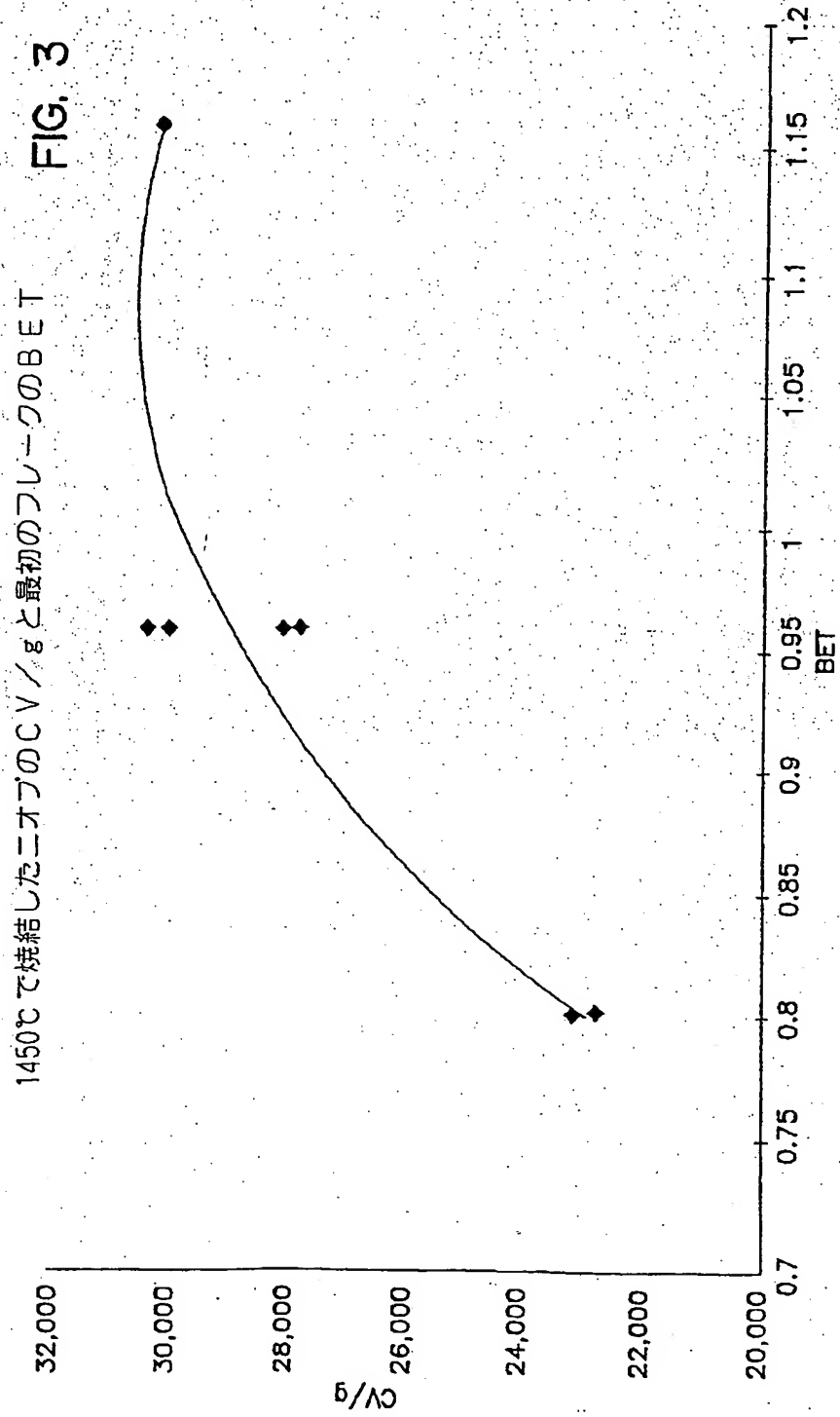
【図2】

1600℃で焼結したニオブのCV/gと最初のフレークのBET

FIG. 2



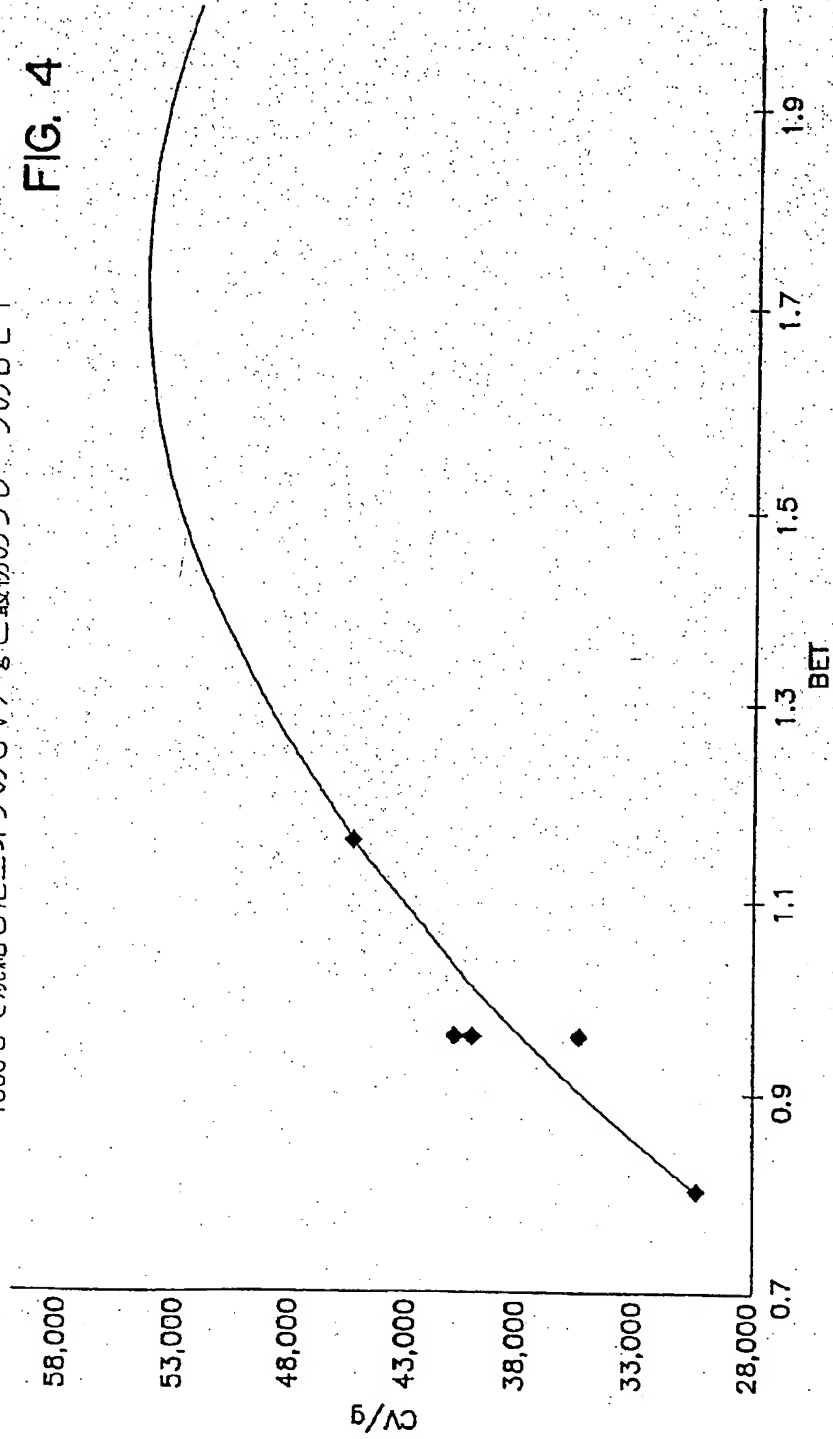
【図3】



【図4】

1300℃で焼結したニオブのCV/gと最初のフレークのBET

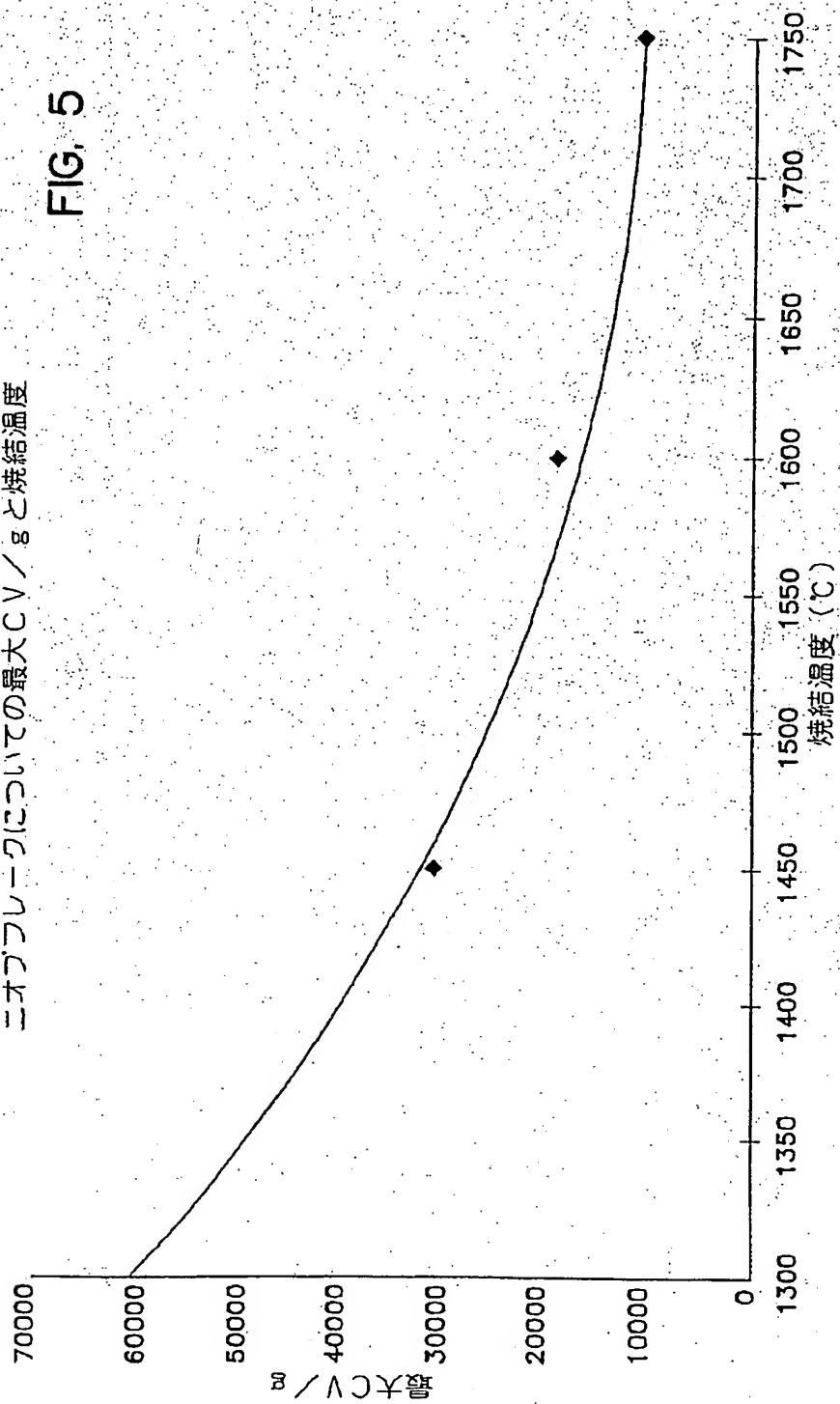
FIG. 4



【図5】

ニオブフลักについての最大CV/gと焼結温度

FIG. 5



【図6】

ニオブフレークの50V f na/CVと粉末の酸素レベル

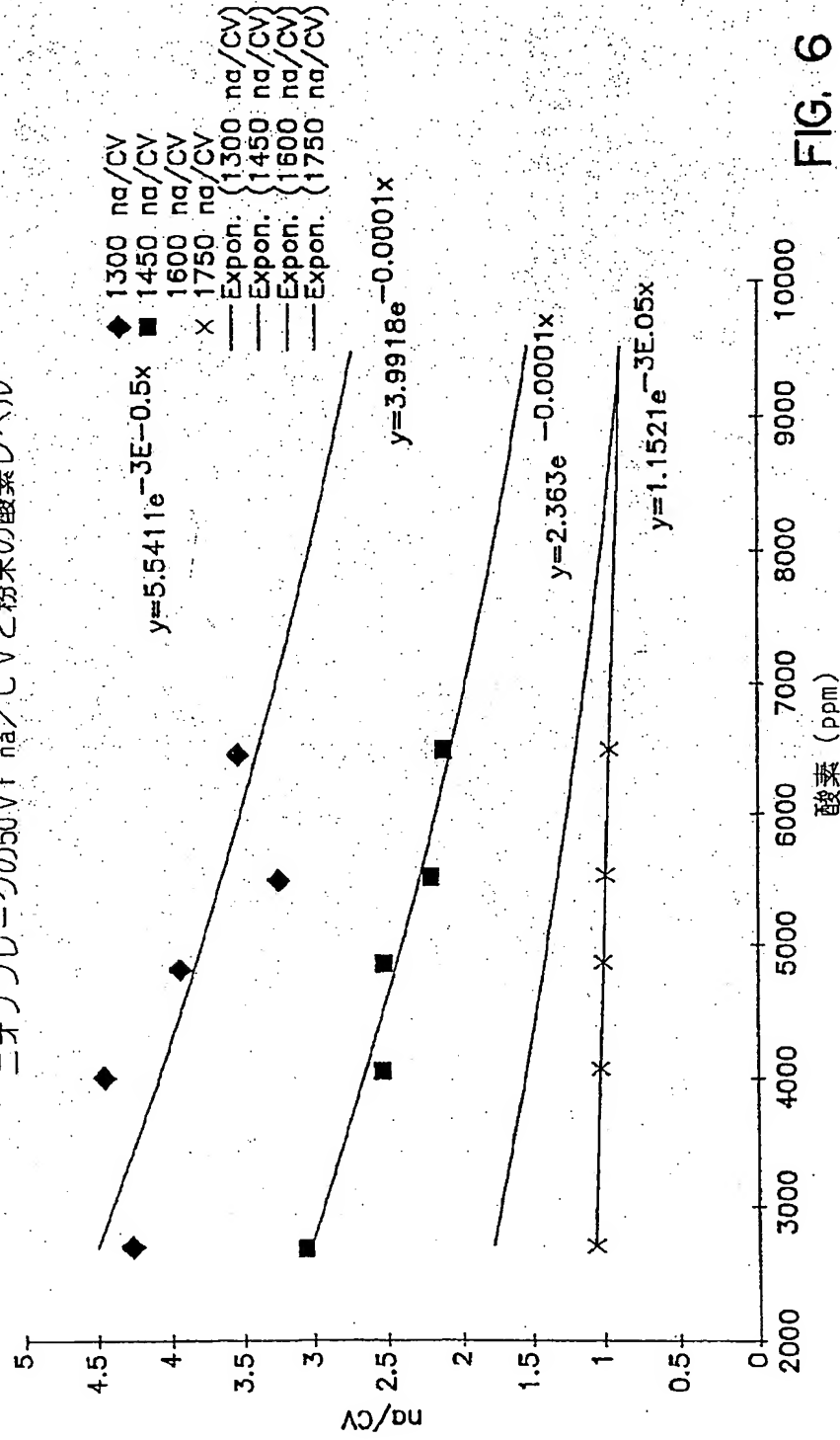


FIG. 6

【図7】

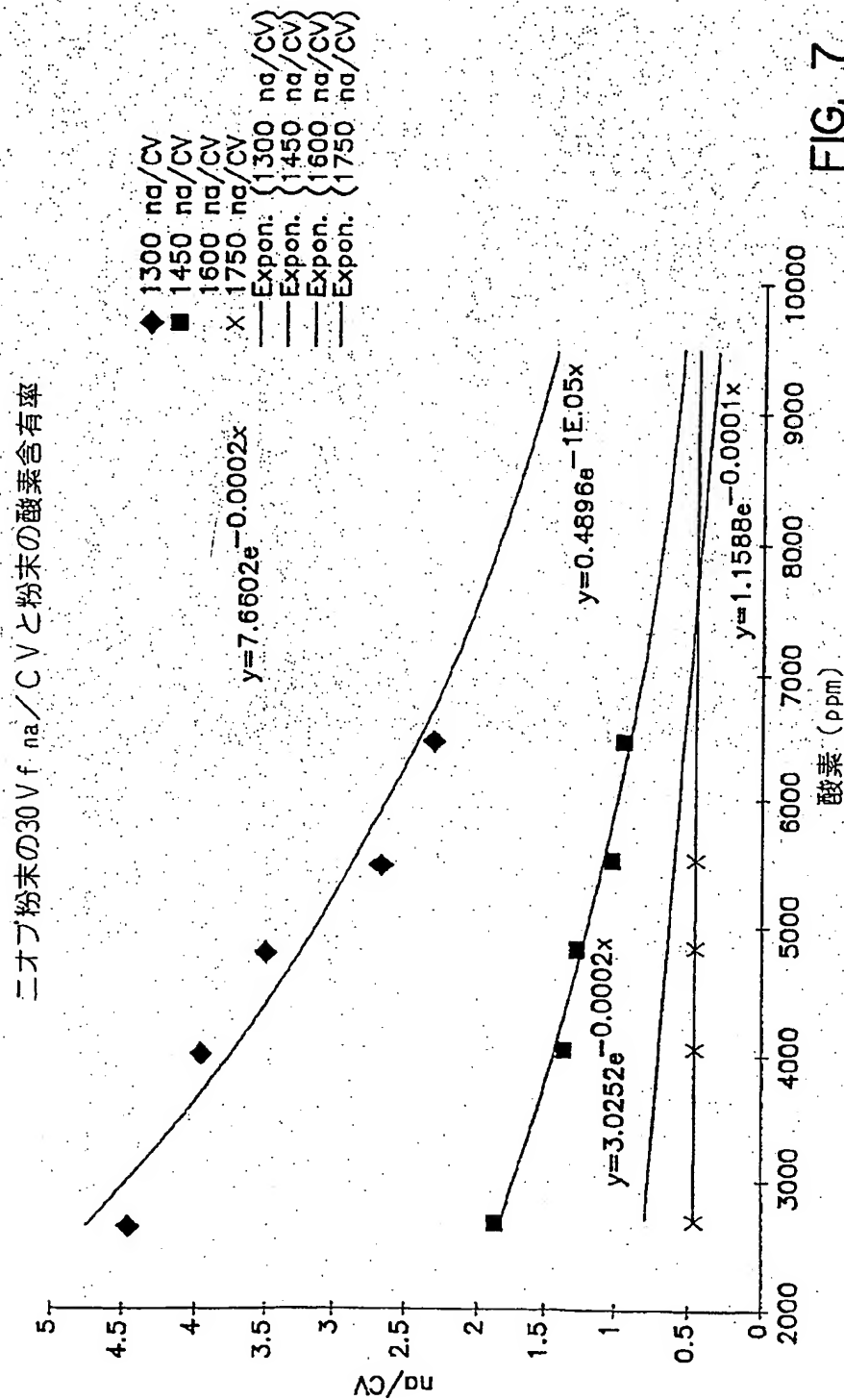


FIG. 7

【図8】

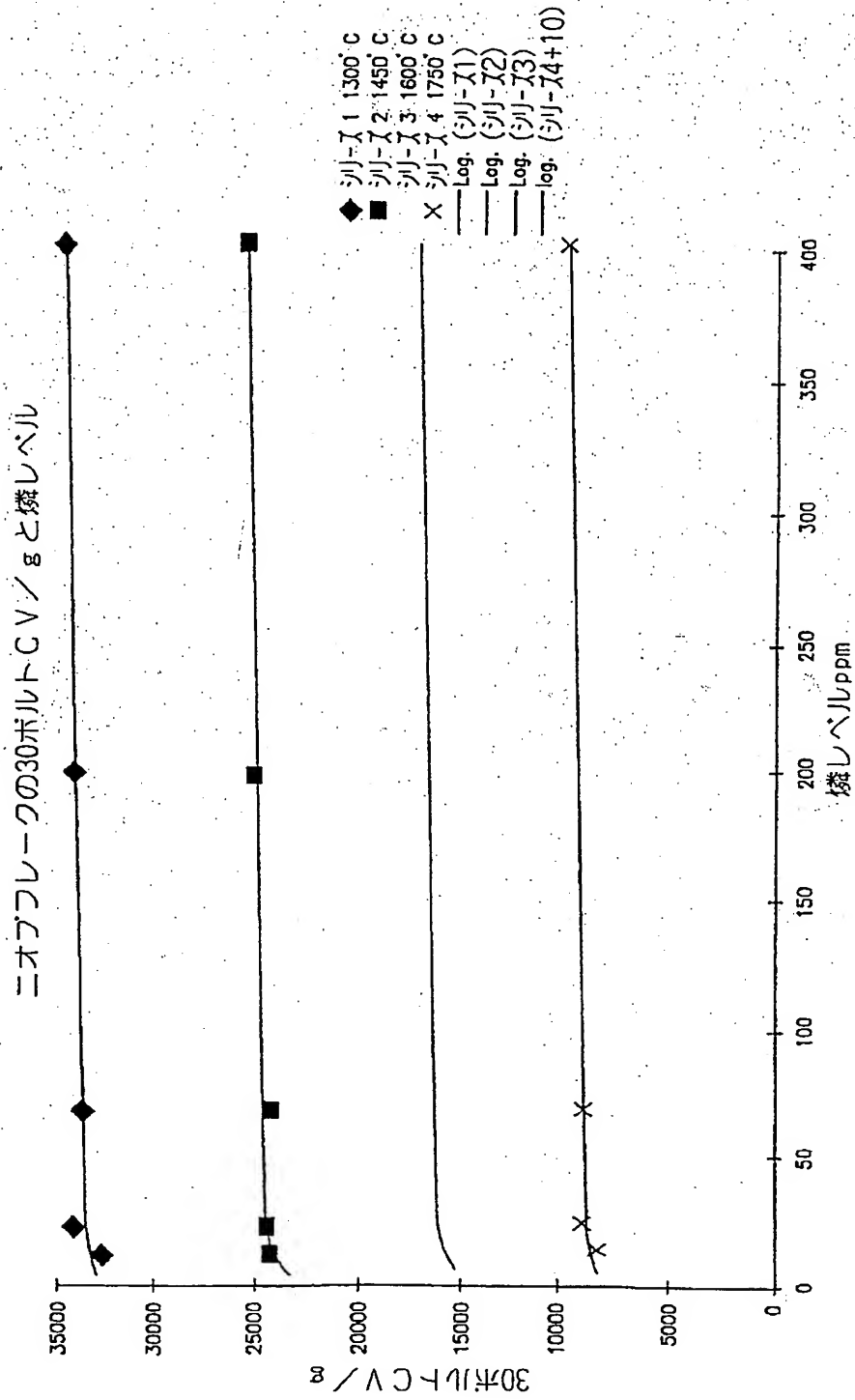


FIG. 8

【図9】

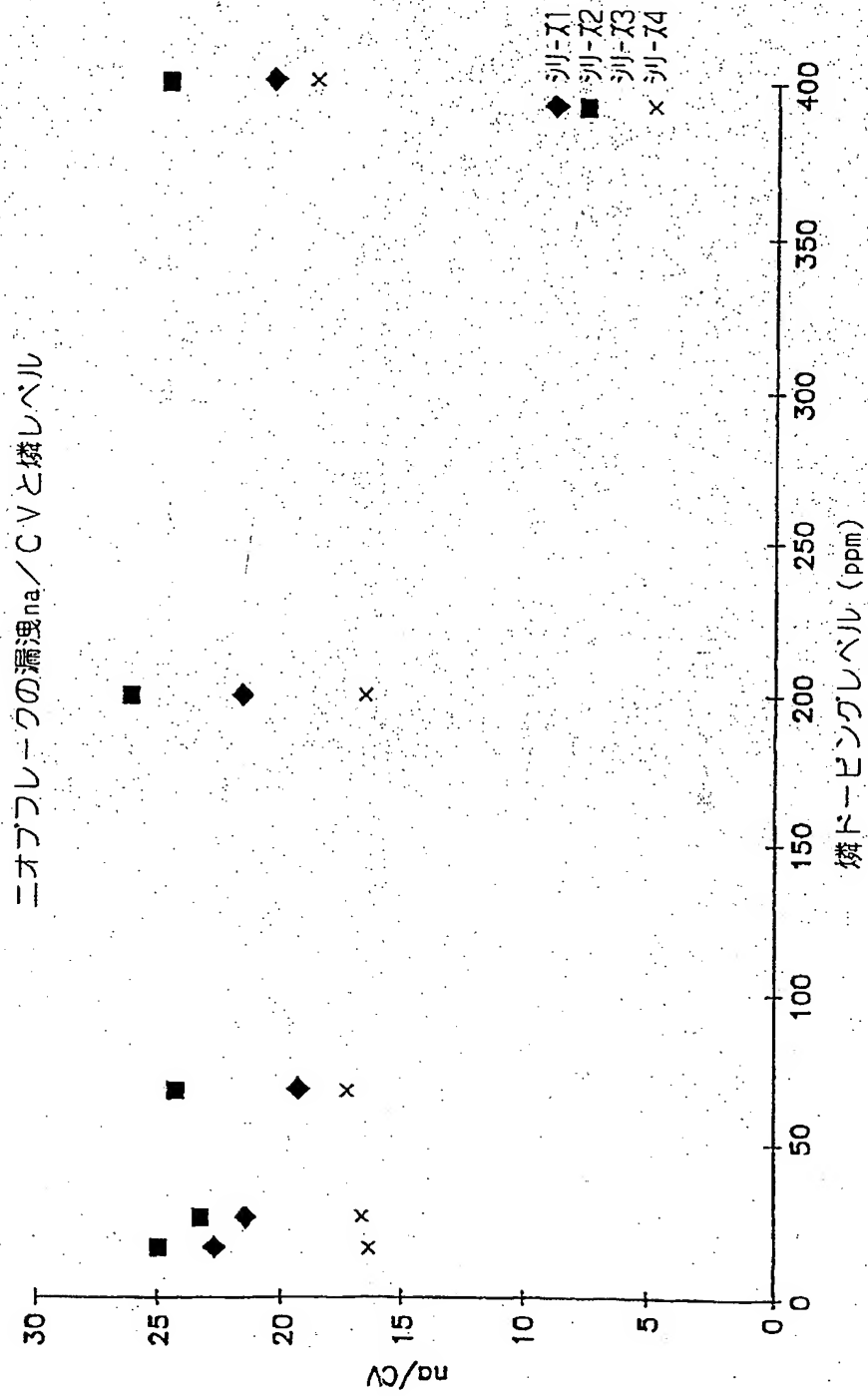


FIG. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
PCT/US 97/19949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B22F1/00 H01G9/042 H01G9/052		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B22F H01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 448 447 A (CHANG HONGJU) 5 September 1995 see whole document	1, 11, 37, 49, 53
X	US 4 954 169 A (BEHRENS DIETER) 4 September 1990 see column 2, line 32 - column 3, line 4 see column 4, line 1 - line 10 see claims	1, 11
X	GB 1 549 702 A (NCR INC) 8 August 1979 see page 1, column 1, line 11 - line 46 see page 2, column 1, line 1 - line 58 see tables see claims	1, 11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 March 1998		Date of mailing of the international search report 18/03/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Riba Villanova, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JACKSON N F ET AL: "The use of niobium as an anode material in liquid filled electrolytic capacitors" ELECTROCOMPONENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, SEPT. 1974, UK, vol. 1, no. 1, ISSN 0305-3091, pages 27-37, XP002057685 see page 27, column 1, line 1 - page 28, column 1, line 18 see page 30, column 1, line 10 - line 35 see table VI	1,11
A	US 5 284 531 A (FIFE JAMES A) 8 February 1994 see whole document	1,11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 312 (E-788), 17 July 1989 & JP 01 084656 A (TOSHIBA CORP), 29 March 1989, see abstract	37,49,53
A	US 4 548 672 A (ALBRECHT WOLF-WIGAND ET AL) 22 October 1985 see column 1, line 43 - line 61 see column 2, line 20 - column 49 see claims	37,49,53
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 109 (M-137), 19 June 1982 & JP 57 039043 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 4 March 1982, see abstract	1,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 97/19949

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5448447 A	05-09-95	AT 146299 T	15-12-96
		AU 6706194 A	21-11-94
		CN 1108036 A	06-09-95
		CZ 9403159 A	13-12-95
		DE 69401112 D	23-01-97
		DE 69401112 T	03-04-97
		EP 0647349 A	12-04-95
		HK 59697 A	16-05-97
		JP 7508618 T	21-09-95
		WO 9425971 A	10-11-94
US 4954169 A	04-09-90	DE 3820960 A	28-12-89
		EP 0347668 A	27-12-89
		JP 2038501 A	07-02-90
		KR 9701559 B	11-02-97
GB 1549702 A	08-08-79	NONE	
US 5284531 A	08-02-94	US 5306462 A	26-04-94
US 4548672 A	22-10-85	DE 3336453 A	02-05-85
		GB 2147611 A, B	15-05-85
		JP 1754844 C	23-04-93
		JP 4049773 B	12-08-92
		JP 60152016 A	10-08-85

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 スティール, ロジャー ダブリュ.

アメリカ合衆国, ペンシルバニア 18065,

ネフス, ビー. オー. ボックス 182